

\*NOTICES\*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

05-166681

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the manufacture technique of the solid electrolytic capacitor equipped with the solid electrolyte which consists of the conductive polymer matter, if it says still in detail about the manufacture technique of a solid electrolytic capacitor.

[0002]

[Description of the Prior Art] In a solid electrolytic capacitor, equivalent series resistance and the leakage current can be made smaller compared with the solid electrolytic capacitor which makes manganese dioxide etc. a solid electrolyte by using the conductive polymer matter (for example, polypyrrole) as the solid electrolyte.

[0003] Although many manufacture technique of this kind of solid electrolytic capacitor is proposed For example, it sets to JP,63-232413,A (it is called the 1st conventional example). After split-face-izing the front face of the metal plate which can form a dielectric oxide film, for example, an aluminum foil While it forms in the shape of a ctenidium, and the resist layer of a desired configuration is formed in the predetermined fraction, it \*\*\*\*ed while by this resist layer and the polymer and conductor layer of a dielectric oxide-film layer and a heterocyclic compound are formed one by one on the surface of a metal plate It is made to attach a terminal in the metal plate and the above-mentioned conductor layer of another side which it \*\*\*\*ed by the above-mentioned resist layer respectively.

[0004] moreover, to JP,2-178911,A (it is called the 2nd conventional example) An organic half conductor layer is formed all over the predetermined fraction of the anode plate foil which split-face-ized the valve metallic foil and prepared the dielectric oxide film according to anodic oxidation further. The solid electrolytic capacitor which forms an insulator layer in the predetermined fraction of the organic half conductor layer, and formed the conductive polymer layer by the aqueous solution of an electrolytic-polymerization nature monomer which melted the supporting electrolyte for the fraction of the anode plate foil which carried out partition isolation by this insulator layer is proposed.

[0005] Furthermore, by sticking the tape which forms an anodic oxide film in the front face of the anode plate field which consists of a valve metal, and consists of a heat-resistant base material and heat-resistant adhesion material on this anodic oxide film according to JP,3-178117,A (it being called the 3rd conventional example) After dividing the anode plate field into the cathode drawer section and the anode plate drawer section of a capacitor element and forming a manganic acid ghost layer in the cathode drawer section, the solid electrolytic capacitor in which the conductive polymer layer was formed on this manganic acid ghost layer is proposed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the above-mentioned 1st conventional example, since the valve metal plate is formed in predetermined configuration, for example, comb configuration, before forming a dielectric oxide film, an effective dielectric oxide film is hard to be obtained, and a manufacturing cost becomes high.

[0007] Moreover, in order to supply electric power from the valve metal plate used as an anode plate electrode and to form the conductive polymer matter directly on a dielectric coat by the electrolytic-polymerization method in forming the conductive polymer matter as a solid electrolyte, a dielectric oxide film tended to break and there was a problem aging of a back process not only takes time, but are hard to obtain the small capacitor of the leakage current.

[0008] Although there is no possibility that a dielectric oxide film may be destroyed in order to supply electric power through an organic half conductor layer in the 2nd conventional example about this point, after formation of the conductive polymer matter, it is insoluble in water and the process which removes a \*\*\*\*\* insulator layer and an organic half conductor layer to an organic solvent is additionally needed.

[0009] In the 3rd conventional example, to this on the tape which consists of a heat-resistant base material and heat-resistant adhesion material The anode plate field which has a dielectric oxide film is divided into the cathode drawer section and the anode plate drawer section of a capacitor element. In order to form metallic-oxide layers, such as manganese dioxide, in the cathode drawer section and to supply electric power from this metallic-oxide layer at the time of an electrolytic polymerization, Although there is no possibility that a dielectric oxide film may be destroyed and an additional process is not again needed like the 2nd conventional example, a fault like the next is left behind to this.

[0010] That is, although it will be immersed in the strong acid aqueous solutions, such as the manganese nitrate aqueous solution, and manganese dioxide will be formed by the post heating decomposition in order to form a metallic oxide, since perfect elimination of cauterization occurrence objects, such as non-decomposed manganese nitrate, is difficult, it is easy to generate the failure by the cauterization of the anode plate field with life test etc. in that case.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention is what was made in view of the above-mentioned conventional situation. the constitutional characteristic feature After forming a dielectric oxidization coat in the valve action metallic foil which makes band-like [ of the predetermined width of face by which etching processing was carried out beforehand ], Two or more heights used for this valve action metallic foil as a capacitor element foil are formed in a comb configuration. After forming the solid electrolyte \*\*\*\* riser prevention section in the masking material which is preferably insoluble in electrolytic-polymerization liquid, and has water repellence in the base side of each of that element foil, It is in forming a chemistry oxidation-polymerization layer in each element foil by the chemistry oxidation-polymerization method, and having formed the electrolytic-polymerization layer which is immersed subsequently to the inside of electrolytic-polymerization liquid, and consists of the conductive polymer matter on an assimilation study oxidation-polymerization layer by the electrolytic-polymerization method.

[0012] A chemistry polymerization is immersed in the aqueous solution which contains a monomer and a solvent first in a valve action metallic foil, for example, an aluminum etched foil, and introduces a monomer in the pore of this aluminum etched foil. monomer concentration -- 5 - 50wt% -- desirable -- 20 - 40wt% -- it is -- the concentration of a solvent -- 5 - 50wt% -- it is preferably [ 20 - 40wt% of ] good

[0013] Subsequently, it is immersed in the aqueous solution containing an oxidizer and a supporting electrolyte, and the polymerization of the monomer in this aluminum etched foil front face and pore is carried out to a conductive polymer. In addition, technique, such as an application which can adhere uniformly in addition to immersing, or spraying, is sufficient as a monomer and an oxidizer.

[0014] Moreover, electrolytic-polymerization liquid consists of a monomer, a supporting electrolyte, and a solvent. The concentration of a monomer has [ 1. ] 0.01-5.0 mols [ / ] preferably good 1. in 0.05-3.0 mols /. The concentration of a supporting electrolyte has [ 1. ] 0.01-5.0 mols [ / ] preferably good 1. in 0.05-3.0 mols /.

[0015] Heterocyclic compounds, such as a pyrrole, \*\*\*\*\*, and a furan, are used as a monomer.

[0016] As an oxidizer, halogens, such as iodine, a bromine, and an iodation bromine, a 5 fluoride arsenic, 5 antimony fluoride, a silicon tetrafluoride, a phosphorus pentachloride, phosphorus pentafluoride, Metal halogenides, such as an aluminum chloride and a molybdenum chloride, a sulfuric acid, Proton acids, such as a nitric acid, a fluosulfonic acid, a trifluoromethane sulfuric acid, and a chlorosulfuric acid, Copper compounds, such as iron compounds, such as peroxides, such as persulfates, such as oxygenated compounds, such as 3 oxidation sulfur and a nitrogen dioxide, and an ammonium persulfate, a hydrogen peroxide, a peracetic acid, and difluoro sulfo nil peroxide, ferric nitrate, and ferric sulfate, the nitric-acid 2nd copper, and a copper sulfate, etc. are used.

[0017] Boric acids, such as phosphoric acids, such as carboxylic acids, such as sulfonic acids, such as P-toluenesulfonic acid, a naphthalene sulfonic acid, and a benzenesulfonic acid, a benzoic acid, an adipic acid, oxalic acid, and a phthalic acid, a phenyl phosphoric acid, and a naphthyl phosphoric acid, and a phenyl boric acid, are independent, or it is mixed and used for a supporting electrolyte.

[0018] As a solvent, protic solvents, such as ethanol besides water and a methanol, and aprotic solvents, such as an acetonitrile, propylene carbonate, and N.N-dimethylformamide, are independent, or it is mixed and used. The modality of solvent is suitably chosen by the supporting electrolyte.

[0019] As a valve action metallic foil used, 20-300-micrometer thin foils, such as aluminum, a tantalum, titanium, or niobium, are desirable.

[0020] The above-mentioned masking material has a tape or a desirable resin coat film. In the case of a tape, it is desirable to stick on the base side of each element foil.

[0021] Moreover, it is desirable to carry out to apply and heat the solution or milk suspension of a resin at the base side of each element foil in the case of a resin coat film etc., and to remove and film-ize a medium.

[0022] As quality of the material of masking material, resin agents, such as polypropylene, polyester, a silicon system resin, or a \*\*\*\*\* system resin, are desirable. Moreover, masking material is insoluble in polymerization liquid, and it is desirable to have water repellence.

[0023]

[Function] As mentioned above, after forming a dielectric oxidation coat in a valve action metallic foil, while a manufacturing cost decreases by forming in a comb configuration two or more heights used for this metallic foil as a capacitor element foil, the volumetric efficiency of electrostatic capacity is improved.

[0024] Moreover, formation of an electrolytic-polymerization layer is preceded, a chemistry oxidation-polymerization layer is formed by the chemistry oxidation-polymerization method, and a good electrolytic-polymerization layer is formed by impressing the voltage for electrolytic polymerizations through an assimilation study oxidation-polymerization layer, without harming a dielectric oxide film.

[0025]

[Example] Hereafter, one example of this invention is explained, referring to a drawing. In addition, the drawing 1 or the drawing 3 is explanatory drawing having shown the manufacturing process of this invention, and the cross section of the capacitor element manufactured by this invention is shown in drawing 4.

[0026] First, anodic oxidation of the aluminum etched foil (90-100 micrometers in thickness) 1 was carried out in 33V, and the dielectric oxide film 2 was formed in the front face.

[0027] And the metal mold which does not illustrate a part of this aluminum foil 1 removed, and two or more heights 3 used as a capacitor element foil were formed as shown in drawing 1. the after an appropriate time and height 3 whole -- formation -- it was immersed into liquid, anodic oxidation was again performed in 33V, and the dielectric oxide film was formed including this cut end fraction In this example, the size of each height 3 set vertical dimension H to 4mm, and set form-width W to 3mm.

[0028] Next, the masking layer 4 was formed in the base side of each height 3. In case it forms the solid electrolyte of the conductive polymer matter by the electrolytic polymerization like [ below-mentioned ], this masking layer 4 is a thing for [ the ] crawling and preventing a riser, is insoluble in electrolytic-polymerization liquid, and is chosen out of the material which has water repellence.

[0029] Although the tape with a width of face of 1mm made from polypropylene is stuck on front reverse both sides by the side of the base of a height 3 in this example in order to form this masking layer 4, you may form the masking layer 4, for example for the resin resist of a silicon system or a \*\*\*\*\* system by screen-stencil. in addition, the need after forming this masking layer 4 -- responding -- formation -- the inside of liquid -- being immersed -- re--- you may degas

[0030] After an appropriate time, from the masking layer 4 of each height 3, the point side (free one end) was immersed into the solution containing a conductive polymer monomer, and the conductive polymer monomer was introduced in pore. In this example, it was immersed for 3 minutes into the solution set to pyrrole monomer:ethanol:water =3:3:1 by the weight ratio.

[0031] Subsequently, as 0.3 mols [ 1. ] /and a supporting electrolyte, the ammonium persulfate was immersed for 3 minutes into the solution which contains tetraethylammonium para toluenesulfonic acid as an oxidizer, and contains 0.1 mols/, the chemistry oxidation polymerization was performed, and the chemistry oxidation-polymerization layer 5 was formed in each height 3.

[0032] In addition, what is necessary is just to repeat the above-mentioned processing several times, when there are few coating weights of the chemistry oxidation-polymerization layer 5. In both an oxidizer and a supporting electrolyte, even if it uses things other than the above, the chemistry oxidation-polymerization layer 5 which consists of the same conductive polymer matter is obtained. moreover, the masking layer 4 after doing in this way and forming the chemistry oxidation-polymerization layer 5 -- a part for a point -- formation -- the inside of liquid -- being immersed -- re--- you may degas

[0033] Into the solution which melted in 0.2 mols [ 1. ] /as a conductive polymer monomer after an appropriate time, and melted

tetraethylammonium para toluenesulfonic acid for the pyrrole monomer in the acetonitrile in 0.1 mols/l. as a supporting electrolyte, from the masking layer 4 of each height 3, the point side was immersed and the electrolytic-polymerization layer 6 was formed on the chemistry oxidation-polymerization layer 5.

[0034] That is, the external electrode 7 by the side of the plus which becomes the chemistry oxidation-polymerization layer 5 from a stainless steel wire etc. in the electrolytic-polymerization tub 8 was contacted, on the other hand, it considered as the electrolytic-polymerization tub 8 side minus side, the electrolytic-polymerization was performed with the current density of 0.05-5mA [ /square ] millimeter, and the electrolytic-polymerization layer 6 was formed on the chemistry oxidation-polymerization layer 5 as shown in drawing 3 . In addition, the electrolytic-polymerization layer 6 which consists a conductive polymer monomer and a supporting electrolyte of the conductive polymer matter same also as things other than the above is obtained.

[0035] Next, after printing the carbon layer 9 and the silver larer 10 as a cathode drawer layer on this electrolytic-polymerization layer 6, respectively, the capacitor element 11 which separates each height 3 from the aluminum foil 1 as a base material, and is shown in drawing 4 was obtained.

[0036] And after attaching the cathode-terminal plate 13 of this leadframe in a silver larer 10 through an electroconductive glue while the anode-terminal plate 12 of a leadframe was welded to the anode plate foil edge of this capacitor element 11 as shown in drawing 5 , the resin sheathing field was formed in the periphery of a capacitor element 11 by the resin mould method, and the solid electrolytic capacitor as a final product was obtained.

[0037] When 50 this invention articles were made as an experiment and each following property was measured as an example 1 by the above-mentioned technique, as for 0.010 and the leakage current, all were [ the tangents (tandelta) of electrostatic capacity of 3.31 micro F and a loss angle ] 0.02microA by the average. Moreover, the poor number of articles in 50 pieces was 0, and although the life test which moreover sets applied voltage to 10V, and is left in the 105-degree C elevated-temperature ambient atmosphere for 1000 hours was performed, it was also the poor number of articles 0.

[0038] Like [ products / by the technique of forming a direct electrolytic-polymerization layer on a dielectric oxide film like the above-mentioned 1st conventional example as an example 1 of a comparison / 50 ] this invention article, when each following property was measured, as for 0.011 and the leakage current, all were / the tangents (tandelta) of electrostatic capacity of 3.21 micro F and a loss angle / 2.45microA by the average. Moreover, although there was five poor number of articles in 50 pieces, the poor number of articles in the life test which sets applied voltage to 10V about the 45 remaining pieces, and is left in the 105-degree C elevated-temperature ambient atmosphere for 1000 hours was 0.

[0039] Like [ products / by the technique of forming an electrolytic-polymerization layer on a metallic oxide like the above-mentioned 3rd conventional example as an example 2 of a comparison / 50 ] this invention article, when each following property was measured, as for 0.011 and the leakage current, all were / the tangents (tandelta) of electrostatic capacity of 3.26 micro F and a loss angle / 0.10microA by the average. Moreover, although there was one poor number of articles in 50 pieces, the poor number of articles in the life test which sets applied voltage to 10V about the 49 remaining pieces, and is left in the 105-degree C elevated-temperature ambient atmosphere for 1000 hours was a septet.

[0040] In order to make a comparison easy, the measurement result of the above-mentioned example 1 and the examples 1 and 2 of a comparison is shown in Table 1.

[0041]

[Table 1]

	静電容量 ( $\mu$ F)	損失角の正接 ( t a n $\delta$ )	漏れ電流 ( $\mu$ A )	不良率	105℃10Vライフテスト 1000h後の不良率
実施例 1	3. 31	0. 010	0. 02	0/50	0/50
比較例 1	3. 21	0. 011	2. 45	5/50	0/45
比較例 2	3. 26	0. 011	0. 10	1/50	7/49

[0042]

[Effect of the Invention] While a manufacturing cost decreases by having formed in the comb configuration two or more heights used for this valve action metallic foil as a capacitor element foil according to this invention after forming a dielectric oxidization coat in the valve action metallic foil which makes band-like [ of the predetermined width of face by which etching processing was carried out beforehand ] as explained above, the volumetric efficiency of electrostatic capacity is improved.

[0043] Moreover, after forming the solid electrolyte \*\*\*\* riser prevention section in the masking material which is insoluble to an electrolyte and has water repellence in the base side of each of that element foil, By forming a chemistry oxidation-polymerization layer in each element foil by the chemistry oxidation-polymerization method, and having formed the electrolytic-polymerization layer which is immersed subsequently to the inside of electrolytic-polymerization liquid, and consists of the conductive polymer matter on an assimilation study oxidation-polymerization layer by the electrolytic-polymerization method The effect of a good electrolytic-polymerization layer being formed is done so, without harming a dielectric oxide film.

[Translation done.]

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05166681 A**

(43) Date of publication of application: **02.07.93**

(51) Int. Cl

**H01G 9/02**

**H01G 9/24**

(21) Application number: **03352183**

(22) Date of filing: **13.12.91**

(71) Applicant: **ELNA CO LTD ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **OKUBO SATORU  
HITOSUGI KENICHI  
KAZUHARA MANABU**

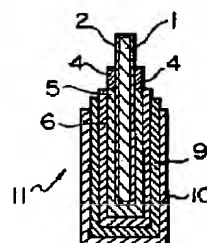
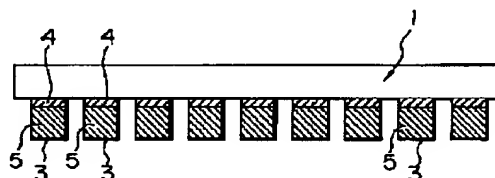
(54) **MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR**

(57) Abstract:

PURPOSE: To form a favorable electronic polymer film without marring a dielectric oxide film.

CONSTITUTION: A dielectric film 2 is made on an aluminum etched foil 1, and then a plurality of element foils 3 are made in comb shape, and a solid electrolyte crawling up preventive part 4 is made on the side of the base of each element foil 3, out of, preferably, a masking material which is insoluble in electrolytic polymer liquid and has water repellency, and then a chemically oxidized polymer film 5 and an electrolytic polymer film 6 are made.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 6 6 6 8 1

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 7 月 2 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01G 9/02	331	7924-5E		
9/24		C 7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平 3 - 3 5 2 1 8 3
(22) 出願日	平成 3 年 (1991) 12 月 13 日

(71) 出願人	0 0 0 1 0 3 2 2 0 エルナー株式会社 神奈川県藤沢市辻堂新町 2 丁目 2 番 1 号
(71) 出願人	0 0 0 0 0 0 4 4 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号
(72) 発明者	大久保 哲 神奈川県藤沢市辻堂新町 2 丁目 2 番 1 号 エルナー株式会社内
(72) 発明者	一杉 健一 神奈川県藤沢市辻堂新町 2 丁目 2 番 1 号 エルナー株式会社内
(74) 代理人	弁理士 大原 拓也

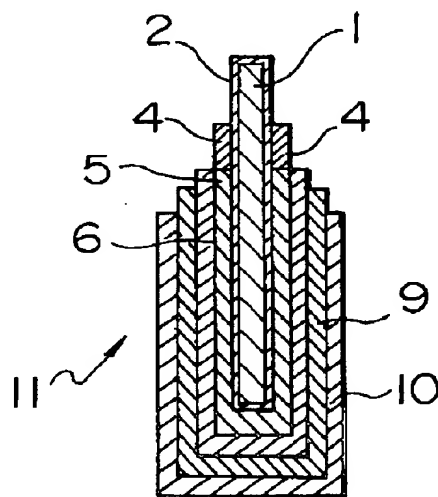
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 誘電体酸化皮膜を損なうことなく良好な電解重合膜を形成する。

【構成】 アルミニウムエッチド箔 1 に誘電体酸化被膜 2 を形成した後、複数の素子箔 3 を櫛形状に形成し、その各素子箔 3 の基部側に、好ましくは電解重合液に不溶で撥水性を有するマスキング材にて固体電解質塗り上がり防止部 4 を形成した後、化学酸化重合膜 5 と電解重合膜 6 を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 予めエッチング処理された所定幅の帯状をなす弁作用金属箔に誘電体酸化被膜を形成した後、同弁作用金属箔にコンデンサ素子箔として用いられる複数の突起部を櫛形状に形成し、その各素子箔の基部側にマスクング材にて固体電解質置い上がり防止部を形成した後、各素子箔に化学酸化重合法により化学酸化重合膜を形成し、次いで電解重合液中に浸漬して電解重合法により同化学酸化重合膜上に導電性高分子物質よりなる電解重合膜を形成するようにしたことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 上記弁作用金属箔として、アルミニウム、タンタル、チタンもしくはニオブなどの  $20 \sim 300 \mu\text{m}$  の薄箔が用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】 上記導電性高分子物質は、ピロール、チオフェン、フランのいずれか一つ、またはそれらの誘導体の少なくとも一つを繰り返し単位として有することを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】 上記マスクング材はテープもしくは樹脂コートフィルムからなることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体電解コンデンサの製造方法に関し、さらに詳しく言えば、導電性高分子物質からなる固体電解質を備えた固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 固体電解コンデンサにおいては、その固体電解質として導電性高分子物質（例えばポリピロール）を用いることにより、二酸化マンガンを固体電解質とする固体電解コンデンサに比べて等価直列抵抗および漏れ電流をより小さくすることができる。

【0003】 この種の固体電解コンデンサの製造方法は数多く提案されているが、例えば特開昭 63-232413 号公報（第 1 従来例という）においては、誘電体酸化皮膜を形成できる金属板、例えばアルミニウム箔の表面を粗面化した後、櫛歯状に形成し、その所定部分に所望の形状のレジスト層を形成し、このレジスト層により区分された一方の金属板の表面に誘電体酸化皮膜層、複素環式化合物のポリマーおよび導電体層を順次形成するとともに、上記レジスト層により区分された他方の金属板および上記導電体層に各々端子を取り付けるようにしている。

【0004】 また、特開平 2-178911 号公報（第 2 従来例という）には、弁金属箔を粗面化しさらに陽極酸化によって誘電体酸化皮膜を設けた陽極箔の所定部分もしくは全面に有機半導体層を形成し、その有機半導体

層の所定の部分に絶縁物層を形成し、同絶縁物層により区分孤立化した陽極箔の部分を支持電解質を溶解した電解重合性モノマーの水溶液による導電性高分子層を形成するようにした固体電解コンデンサが提案されている。

【0005】 さらに、特開平 3-178117 号公報（第 3 従来例という）によると、弁金属よりなる陽極体の表面に陽極酸化皮膜を形成し、この陽極酸化皮膜上に耐熱性基材と耐熱性粘着材からなるテープを貼ることににより、陽極体をコンデンサ素子の陰極引き出し部と陽極引き出し部に分離し、その陰極引き出し部にマンガ酸化物層を形成した後、同マンガ酸化物層上に導電性高分子層を形成するようにした固体電解コンデンサが提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記第 1 従来例では、誘電体酸化皮膜を形成する前に弁金属板を所定の形状、例えば櫛形状に形成しているため、有効な誘電体酸化皮膜が得られにくく、製造コストが高くなる。

20 【0007】 また、固体電解質としての導電性高分子物質を形成するにあたって、陽極電極となる弁金属板より給電し、電解重合法により導電性高分子物質を誘電体皮膜上に直接形成するようにしているため、誘電体酸化皮膜が壊れやすく、後工程のエージングに時間がかかるばかりでなく、漏れ電流の小さなコンデンサが得にくい、という問題があった。

【0008】 この点に関し、第 2 従来例では有機半導体層を介して給電するようにしているため、誘電体酸化皮膜が破壊されるおそれはないが、導電性高分子物質の形成後に、水に不溶で、有機溶媒に可溶な絶縁物層と有機半導体層を除去する工程が追加的に必要となる。

【0009】 これに対して、第 3 従来例においては、耐熱性基材と耐熱性粘着材からなるテープにより、誘電体酸化皮膜を有する陽極体をコンデンサ素子の陰極引き出し部と陽極引き出し部に分離し、その陰極引き出し部に二酸化マンガなどの金属酸化物層を形成し、電解重合時、同金属酸化物層より給電するようにしているため、誘電体酸化皮膜が破壊されるおそれがなく、また、第 2 従来例のように追加的な工程を必要としないが、これには次ぎのような欠点が残されている。

40 【0010】 すなわち、金属酸化物を形成するには、例えば硝酸マンガ水溶液などの強酸水溶液に浸漬し、その後熱分解によって二酸化マンガを形成することになるが、その際、未分解の硝酸マンガなどの腐食発生物の完全な除去が難しいため、寿命試験などで陽極体の腐食による不良が発生しやすい。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記従来の事情に鑑みなされたもので、その構成上の特徴は、予めエッチング処理された所定幅の帯状をなす弁作用金属箔に誘

電体酸化被膜を形成した後、同并作用金属箔にコンデンサ素子箔として用いられる複数の突起部を櫛形状に形成し、その各素子箔の基部側に、好ましくは電解重合液に不溶で撥水性を有するマスキング材にて固体電解質這い上がり防止部を形成した後、各素子箔に化学酸化重合法により化学酸化重合膜を形成し、次いで電解重合液中に浸漬して電解重合法により同化学酸化重合膜上に導電性高分子物質よりなる電解重合膜を形成するようにしたことにある。

【0012】化学重合は、并作用金属箔、例えばアルミニウムエッチド箔をまずモノマーと溶媒を含む水溶液に浸漬し、同アルミニウムエッチド箔の細孔内にモノマーを導入する。モノマー濃度は5～50wt%、好ましくは20～40wt%で、溶媒の濃度は5～50wt%、好ましくは20～40wt%が良い。

【0013】次いで、酸化剤と支持電解質を含む水溶液に浸漬し、同アルミニウムエッチド箔表面および細孔内のモノマーを導電性高分子に重合する。なお、モノマー、酸化剤は浸漬以外に均一に付着可能な塗布または噴霧などの方法でも良い。

【0014】また、電解重合液はモノマーと支持電解質と溶媒からなる。モノマーの濃度は0.01～5.0mol/l、好ましくは0.05～3.0mol/lが良い。支持電解質の濃度は0.01～5.0mol/l、好ましくは0.05～3.0mol/lが良い。

【0015】モノマーとしては、ピロール、チオフェン、フランなどの複素環式化合物が用いられる。

【0016】酸化剤としては、ヨウ素、臭素、ヨウ化臭素などのハロゲン、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、四フッ化ケイ素、五塩化リン、五フッ化リン、塩化アルミニウム、塩化モリブデンなどの金属ハロゲン化合物、硫酸、硝酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタン硫酸、クロロ硫酸などのプロトン酸、三酸化イオウ、二酸化窒素などの含酸素化合物、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、過酢酸、ジフルオロスルホニルパーオキサイドなどの過酸化物、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄などの鉄化合物、硝酸第2銅、硫酸銅などの銅化合物などが用いられる。

【0017】支持電解質には、P-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸、安息香酸、アジピン酸、シュウ酸、フタル酸などのカルボン酸、フェニルリン酸、ナフチルリン酸などのリン酸、フェニルホウ酸などのホウ酸が単独でもしくは混合して用いられる。

【0018】溶媒としては、水のほかエタノール、メタノールなどのプロトン性溶媒と、アセトニトリル、プロピレンカーボネイト、N、N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性溶媒が単独でもしくは混合して用いられる。溶媒の種類は支持電解質により適宜選択される。

【0019】用いられる并作用金属箔としては、アルミ

ニウム、タンタル、チタンもしくはニオブなどの20～300μmの薄箔が好ましい。

【0020】上記マスキング材はテープもしくは樹脂コートフィルムが好ましい。テープの場合には、各素子箔の基部側に貼り付けるのが好ましい。

【0021】また、樹脂コートフィルムの場合には、樹脂の溶液または乳懸濁液を各素子箔の基部側に塗布し、加熱するなどして媒体を除去し、フィルム化するのが好ましい。

【0022】マスキング材の材質としては、ポリプロピレン、ポリエステル、シリコン系樹脂またはフッ素系樹脂などの樹脂剤が好ましい。また、マスキング材は重合液に不溶で、かつ、撥水性を有するのが好ましい。

【0023】

【作用】上記のように、并作用金属箔に誘電体酸化被膜を形成した後、同金属箔にコンデンサ素子箔として用いられる複数の突起部を櫛形状に形成することにより、製造コストが低減するとともに、静電容量の体積効率が改善される。

【0024】また、電解重合膜の形成に先立って、化学酸化重合法により化学酸化重合膜を形成し、同化学酸化重合膜を介して電解重合用の電圧を印加することにより、誘電体酸化皮膜を損なうことなく良好な電解重合膜が形成される。

【0025】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図面を参照しながら説明する。なお、図1ないし図3は本発明の製造工程を示した説明図であり、図4には本発明によって製造されたコンデンサ素子の断面図が示されている。

【0026】まず、アルミニウムエッチド箔（厚さ90～100μm）1を33Vにて陽極酸化し、その表面に誘電体酸化皮膜2を形成した。

【0027】そして、図1に示されているように、このアルミニウム箔1の一部分を図示しない金型にて除去し、コンデンサ素子箔となる複数の突起部3を形成した。しかる後、突起部3全体を化成液中に浸漬し、33Vにて再度陽極酸化を行ない、同切り口部分を含めて誘電体酸化皮膜を形成した。この実施例において、各突起部3の大きさは、縦寸法Hを4mm、横寸法Wを3mmとした。

【0028】次に、各突起部3の基部側にマスキング層4を形成した。このマスキング層4は、後述のように導電性高分子物質の固体電解質を電解重合により形成する際、その這い上がりを防止するためのもので、電解重合液に不溶でかつ撥水性を有する材料から選ばれる。

【0029】この実施例では、同マスキング層4を形成するため、幅1mmのポリプロピレン製のテープを突起部3の基部側の表裏両面に貼着しているが、例えばシリコン系もしくはフッ素系の樹脂レジストをスクリーン印刷にてマスキング層4を形成しても良い。なお、このマ

スキング層 4 を形成した後、必要に応じて化成液中に浸漬して再化成を行なっても良い。

【0030】しかる後、各突起部 3 のマスキング層 4 より先端部側（自由端側）を導電性高分子単量体を含む溶液中に浸漬し、細孔内に導電性高分子単量体を導入した。この実施例では、重量比でピロールモノマー：エタノール：水＝3：3：1 とした溶液中に 3 分間浸漬した。

【0031】次いで、酸化剤として過硫酸アンモニウムを 0.3 mol/l、支持電解質としてテトラエチルアンモニウムパラトルエンスルホン酸を 0.1 mol/l を含む溶液中に 3 分間浸漬し、化学酸化重合を行ない、各突起部 3 に化学酸化重合膜 5 を形成した。

【0032】なお、化学酸化重合膜 5 の付着量が少ない場合には、上記処理を数回繰り返せば良い。酸化剤、支持電解質をともに上記以外のものを使用しても、同様な導電性高分子物質からなる化学酸化重合膜 5 が得られる。また、このようにして化学酸化重合膜 5 を形成した後、マスキング層 4 より先端部分を化成液中に浸漬して再化成を行なっても良い。

【0033】しかる後、導電性高分子単量体としてピロールモノマーを 0.2 mol/l、支持電解質としてテトラエチルアンモニウムパラトルエンスルホン酸を 0.1 mol/l をアセトニトリルに溶解した溶液中に、各突起部 3 のマスキング層 4 より先端部側を浸漬し、化学酸化重合膜 5 上に電解重合膜 6 を形成した。

【0034】すなわち、図 3 に示されているように、電解重合槽 8 内において、化学酸化重合膜 5 にステンレスワイヤなどからなるプラス側の外部電極 7 を接触させ、一方電解重合槽 8 側をマイナス側として、0.05～5 mA/平方ミリメートルの電流密度で電解重合を行ない化学酸化重合膜 5 上に電解重合膜 6 を形成した。なお、導電性高分子単量体および支持電解質を上記以外のものとしても、同様の導電性高分子物質よりなる電解重合膜 6 が得られる。

【0035】次に、同電解重合膜 6 上に陰極引き出し層としてのカーボン層 9 および銀層 10 をそれぞれ焼き付けた後、各突起部 3 を母材としてのアルミニウム箔 1 から切り離し図 4 に示されているようなコンデンサ素子

11 を得た。

【0036】そして、図 5 に示されているように、同コンデンサ素子 11 の陽極箔端部にリードフレームの陽極端子板 12 を溶接するとともに、銀層 10 に同リードフレームの陰極端子板 13 を導電性接着剤を介して取り付けした後、コンデンサ素子 11 の周囲に樹脂モールド法にて樹脂外装体を形成し、最終製品としての固体電解コンデンサを得た。

【0037】上記の方法により、実施例 1 として本発明品を 50 個試作し、次ぎの各特性を測定したところ、いずれも平均値で静電容量は 3.31  $\mu$ F、損失角の正接 ( $\tan \delta$ ) は 0.010、漏れ電流は 0.02  $\mu$ A であった。また、50 個中の不良品数は 0 で、しかも印加電圧を 10 V として 105℃ の高温雰囲気内に 1000 時間放置する寿命テストを行なったが、その不良品数も 0 であった。

【0038】比較例 1 として、上記第 1 従来例のように誘電体酸化皮膜上に直接電解重合膜を形成する方法による製品 50 個について、本発明品と同様に、次ぎの各特性を測定したところ、いずれも平均値で静電容量は 3.21  $\mu$ F、損失角の正接 ( $\tan \delta$ ) は 0.011、漏れ電流は 2.45  $\mu$ A であった。また、50 個中の不良品数は 5 個であったが、残りの 45 個について印加電圧を 10 V として 105℃ の高温雰囲気内に 1000 時間放置する寿命テストにおける不良品数は 0 であった。

【0039】比較例 2 として、上記第 3 従来例のように金属酸化物の上に電解重合膜を形成する方法による製品 50 個について、本発明品と同様に、次ぎの各特性を測定したところ、いずれも平均値で静電容量は 3.26  $\mu$ F、損失角の正接 ( $\tan \delta$ ) は 0.011、漏れ電流は 0.10  $\mu$ A であった。また、50 個中の不良品数は 1 個であったが、残りの 49 個について印加電圧を 10 V として 105℃ の高温雰囲気内に 1000 時間放置する寿命テストにおける不良品数は 7 個であった。

【0040】比較を容易にするため、上記実施例 1 および比較例 1、2 の測定結果を表 1 に示す。

【0041】

【表 1】

	静電容量 ( $\mu$ F)	損失角の正接 ( $\tan \delta$ )	漏れ電流 ( $\mu$ A)	不良率	105℃10Vライフテスト 1000h後の不良率
実施例 1	3.31	0.010	0.02	0/50	0/50
比較例 1	3.21	0.011	2.45	5/50	0/45
比較例 2	3.26	0.011	0.10	1/50	7/49

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、予めエッチング処理された所定幅の帯状をなす并作用金属箔に誘電体酸化被膜を形成した後、同并作用金属箔にコンデンサ素子箔として用いられる複数の突起部を櫛形

状に形成するようにしたことにより、製造コストが低減するとともに、静電容量の体積効率が改善される。

【0043】また、その各素子箔の基部側に電解質に不溶で撥水性を有するマスキング材にて固体電解質道い上がり防止部を形成した後、各素子箔に化学酸化重合法に



より化学酸化重合膜を形成し、次いで電解重合液中に浸漬して電解重合法により同化学酸化重合膜上に導電性高分子物質よりなる電解重合膜を形成するようにしたことにより、誘電体酸化皮膜を損なうことなく良好な電解重合膜が形成される、などの効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例に関するもので、予めエッチング処理された所定幅の帯状をなす弁作用金属箔に誘電体酸化被膜を形成した後、同弁作用金属箔にコンデンサ素子箔として用いられる複数の突起部を櫛形状に形成し、かつ、その各突起部にマスキング材を設けた状態を示す正面図。

【図 2】図 1 の各突起部に化学酸化重合膜を形成した状態を示す正面図。

【図 3】電解重合槽内において化学酸化重合膜上に電解重合膜を形成する工程を説明するための模式図。

【図 4】本発明にしたがって製造されたコンデンサ素子の断面図。

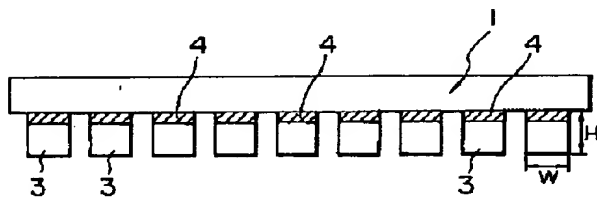
の断面図。

【図 5】図 4 のコンデンサ素子にリードフレームの陽極端子板と陰極端子板とを取り付けた状態を示す斜視図。

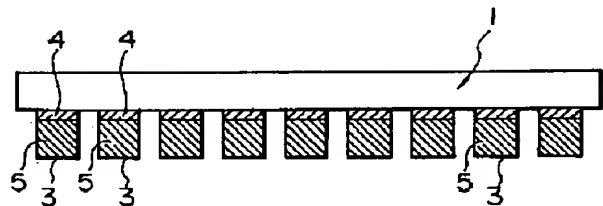
【符号の説明】

- 1 アルミニウムエッチド箔
- 2 誘電体酸化皮膜
- 3 突起部（コンデンサ素子箔）
- 4 マスキング材
- 5 化学酸化重合膜
- 6 電解重合膜
- 7 プラス側給電端子
- 8 電解重合槽
- 9 カーボン層
- 10 銀層
- 11 コンデンサ素子
- 12 陽極端子板
- 13 陰極端子板

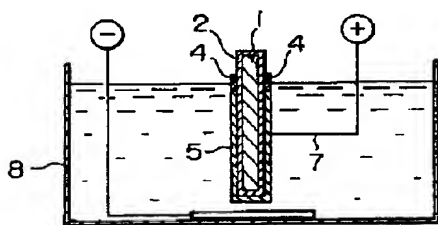
【図 1】



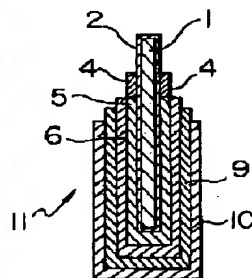
【図 2】



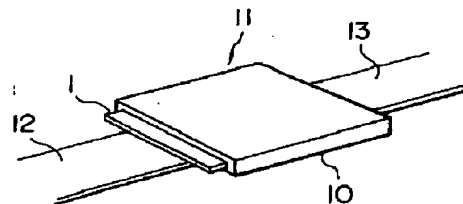
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72) 発明者 数原 学

神奈川県藤沢市辻堂新町 2 丁目 2 番 1 号  
エルナー株式会社内